

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 76.230

Classification internationale :



Nouveaux éthers cellulosiques contenant de l'azote quaternaire.

Société dite : UNION CARBIDE CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 13 septembre 1966, à 16<sup>h</sup> 19<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 10 juillet 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 33 du 18 août 1967.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 14 septembre 1965, sous le n° 487.312, aux noms de MM. Fred Wilbur STONE et John Mateer RUTHERFORD Jr.)

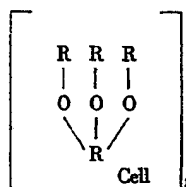
La présente invention concerne en général des dérivés de la cellulose et elle concerne en particulier certains éthers cellulosiques contenant de l'azote quaternaire et qui sont des produits industriels nouveaux.

Les nouveaux éthers cellulosiques de la présente invention sont des polymères ayant une ossature de motifs anhydroglucose avec des groupes substituants latéraux portant une charge positive entière disposés à certains intervalles le long de cette ossature. Par suite de la présence de ces groupes chargés positivement et qui confèrent un caractère cationique au polymère, les éthers de la présente invention présentent une substantivité accrue à l'égard de divers substrats et, par conséquent, ils trouvent une application dans de nombreux domaines d'où des éthers cellulosiques classiques ont été exclus, ou bien dans des domaines où ces éthers classiques se comportent d'une façon relativement inefficace, en raison de leur nature non ionique ou anionique.

Les groupes de substituants essentiels fixés sur l'ossature d'anhydroglucose, selon la présente invention, sont des groupes éther comprenant un radical à azote quaternaire. D'autres groupes éther qui ne contiennent pas un radical à azote quaternaire peuvent, et de préférence vont également être présents. Les nouveaux éthers cellulosiques sont produits par étherification d'une matière cellulosique; les réactions qu'implique leur fabrication sont l'introduction d'un groupe éther comprenant un radical à azote quaternaire, ce qu'on désignera ci-après comme étant le stade de réaction de quaternisation, et, éventuellement, l'introduction de groupes éther non cationique, ce qu'on désignera ci-après comme le stade de la réaction d'étherification. Comme décrit plus en détail dans la suite du présent exposé, les stades des réactions d'étherification et de quaternisation peuvent être réalisés successivement, dans n'importe quel ordre et avec ou sans isolement du

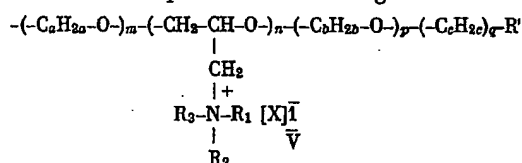
produit intermédiaire, ou bien ils peuvent être réalisés simultanément, selon la composition et la pureté voulues. Parmi les nombreuses utilisations pour les nouveaux éthers cellulosiques décrits ici, on peut mentionner leur utilité comme agents de floculation, comme adjuvants pour la rétention des pigments dans la fabrication du papier, comme agents antistatiques pour fibres et étoffes, comme agents donnant une main plus rigide à des étoffes, dans des compositions cosmétiques, dans des adhésifs, dans des encres d'imprimerie, etc.

Les éthers cellulosiques de la présente invention sont des polymères répondant à la formule développée :



où  $R_{\text{Cell}}$  est le reste d'un motif anhydroglucose ( $C_6H_{10}O_5$ ), les radicaux R pouvant être identiques ou différents et chaque R représente individuellement un groupe de substituant ayant la formule donnée ci-dessous, et y représente le degré de polymérisation et y est un nombre entier ayant une valeur comprise entre environ 50 et environ 20 000, ou davantage, et de préférence comprise entre environ 200 et environ 5 000.

Dans la formule développée ci-dessus, chaque radical R, pris individuellement, représente un groupe de substituant répondant à la formule générale :



où :

$a$  est un nombre entier valant 2 ou 3;

$b$  est un nombre entier valant 2 ou 3;

$c$  est un nombre entier valant 1 à 3;

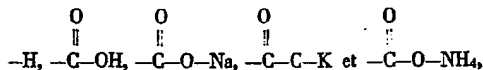
$m$  est un nombre entier valant;

$n$  est un nombre entier valant 0 à 3;

$p$  est un nombre entier valant 0 à 10;

$q$  est un nombre entier valant 0 à 1;

$R'$  est un radical de formule :



étant bien entendu que lorsque  $q$  vaut 0  $R'$  représente  $\text{H}$ ;

$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  pris isolément, représentent chacun un radical alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, cycloalkyle, alcoxyalkyle ou alcoxyaryle, chacun des radicaux  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone, étant bien entendu que lorsqu'il s'agit d'un radical alcoxyalkyle il y a au moins deux atomes de carbone qui séparent l'atome d'oxygène de l'atome d'azote, et étant encore bien entendu que le nombre total des atomes de carbone dans les radicaux représentés par  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  est un nombre valant 3 à 12;

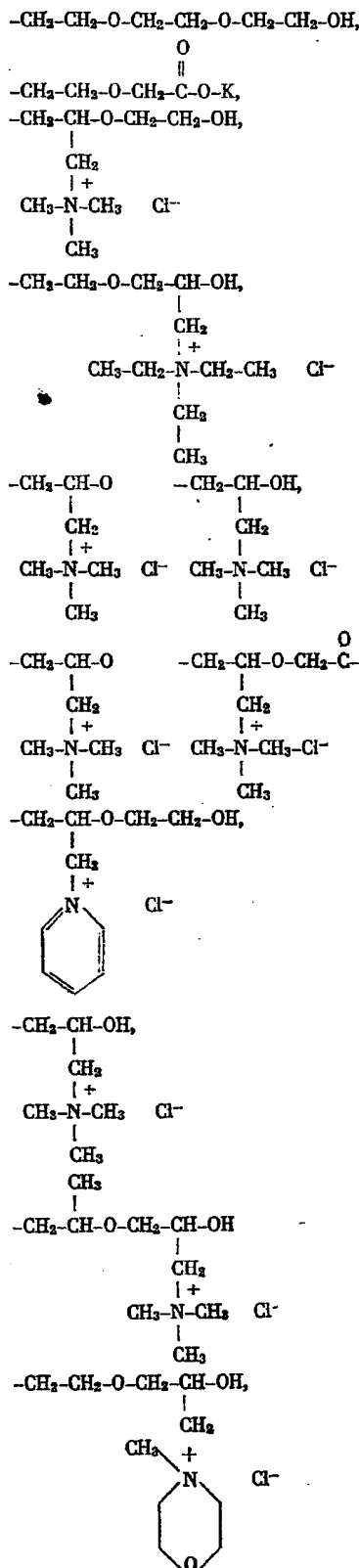
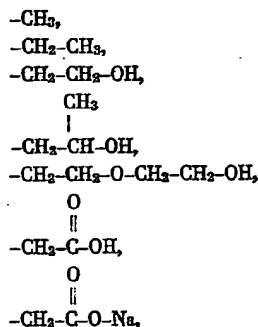
$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , pris ensemble, peuvent représenter avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés l'un des radicaux suivants : pyridine,  $\alpha$  - méthylpyridine; 3,5 - diméthylpyridine; 2,4,6 - triméthylpyridine; N - méthyl pipéridine; N - éthyl pipéridine; N - méthyl morpholine ou N - éthyl morpholine;

$X$  est un anion tel qu'un ion chlorure, bromure, iodure, sulfate, méthylsulfate, sulfonate, nitrate, phosphate, acétate, etc., et  $V$  est un nombre entier égal à la valence de  $X$ ;

La valeur moyenne de  $n$  par motif anhydroglucose est comprise entre environ 0,01 et environ 1 et de préférence elle est comprise entre 0,1 et environ 0,5;

et la valeur moyenne de  $(m + n + p + q)$  par motif d'anhydroglucose est comprise entre environ 0,01 et environ 4, de préférence entre environ 0,1 et environ 2,5, et encore mieux entre environ 0,8 et environ 2.

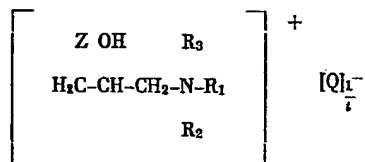
Voici des exemples illustrant les nombreux groupes latéraux possibles fixés sur la chaîne d'anhydroglucose selon la description générique ci-dessus :



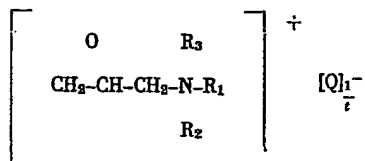


entendu, partir d'un des éthers de cellulose disponibles à l'échelle commerciale pour préparer certains des nouveaux éthers celluloses décrits ici plutôt que partir d'une matière cellulosique telle que la pâte de bois.

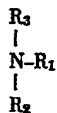
Le stade de la réaction de quaternisation qu'implique la fabrication des nouvelles compositions décrites ici utilise un sel d'ammonium quaternaire pour effectuer la fixation sur la chaîne de cellulose, par substitution, de groupes contenant de l'azote quaternaire. Les sels d'ammonium quaternaire utilisés à cette fin sont des halogénhydrines quaternaires de formule générale :



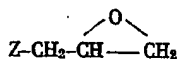
et des époxydes quaternaires de formule générale :



où  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  sont comme défini ci-dessus,  $\text{Q}$  est un anion d'un acide minéral fort,  $t$  est un nombre entier qui est égal à la valence de  $\text{Q}$ , et  $\text{Z}$  est un atome de chlore, de brome ou d'iode. On fabrique de façon appropriée les halogénhydrines quaternaires ayant la formule ci-dessus en faisant réagir un sel d'acide minéral fort et d'une amine tertiaire de formule :



où  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  ont le sens défini ci-dessus, avec une épihalogénhydrine de formule :



où  $\text{Z}$  a le sens défini ci-dessus.

En ce qui concerne les chlorhydrates d'amines tertiaires, des exemples de sels appropriés d'amines tertiaires donnés à titre illustratif comprennent, le chlorhydrate de triméthylamine, le chlorhydrate de triéthylamine, le chlorhydrate de diméthylbenzylamine, le chlorhydrate de diméthylcyclohexylamine, le chlorhydrate de pyridine, le chlorhydrate de  $\text{N}$ -méthyl-morpholine, le chlorhydrate de  $\text{N}$ -

méthylpipéridine, etc. Pour illustrer la réaction des sels d'amines tertiaires avec des épihalogénhydrines en vue de former les halogénhydrines quaternaires voulues, on peut mentionner la réaction du chlorhydrate de triméthylamine avec l'épichlorhydrine pour former le chlorure de 3-chloro-2-hydroxy-propyltriméthyl-ammonium, la réaction du chlorhydrate de triéthylamine avec l'épichlorhydrine pour donner le chlorure de 3-chloro-2-hydroxy-propyltriéthyl ammonium, la réaction du chlorhydrate de pyridine avec l'épichlorhydrine pour donner le chlorure de  $\text{N}$ -(3-chloro-2-hydroxy-propyl)pyridinium, etc.

On peut faire réagir le sel d'amine tertiaire avec l'épihalogénhydrine pour former l'halogénhydrine quaternaire à des températures comprises entre environ  $0^\circ\text{C}$  et environ  $100^\circ\text{C}$  de préférence entre environ  $25^\circ\text{C}$  et environ  $75^\circ\text{C}$ . L'halogénhydrine quaternaire ainsi obtenue peut servir dans la réaction avec la cellulose ou avec l'éther de cellulose sans isolement, ou bien elle peut être d'abord isolée et purifiée par recristallisation dans un alcool approprié tel que l'éthanol ou l'isopropanol. On peut faire réagir directement l'halogénhydrine quaternaire, sous forme brute ou purifiée, avec la cellulose ou l'éther de cellulose pour produire les nouveaux dérivés celluloses entrant dans le cadre de la définition générale donnée ci-dessus, ou bien, si on le désire, on peut faire réagir l'halogénhydrine quaternaire avec une base forte, comme l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium, pour la transformer en un époxyde quaternaire, tel que défini ci-dessus. La préparation de l'époxyde quaternaire s'effectue aisément en faisant réagir l'halogénhydrine quaternaire en solution aqueuse avec une quantité équimolaire de base. Des températures appropriées pour cette réaction sont comprises entre environ  $0^\circ\text{C}$  et environ  $75^\circ\text{C}$ , et de préférence entre environ  $5^\circ\text{C}$  et environ  $50^\circ\text{C}$ .

Comme indiqué ci-dessus, le stade de quaternisation peut être réalisé avant, après, ou en même temps que le stade d'éthérification pour produire les nouvelles compositions rentrant dans le cadre de la définition générale donnée ci-dessus. Dans chacun de ces cas, des conditions réactionnelles comparables sont efficaces. La réaction de quaternisation peut être aisément effectuée à des températures comprises entre environ  $5^\circ\text{C}$  et environ  $85^\circ\text{C}$  des températures préférées se situant entre environ  $40^\circ\text{C}$  et environ  $65^\circ\text{C}$ . On peut utiliser toute technique appropriée pour réaliser le contact de la matière cellulosique avec le sel d'ammonium quaternaire pour introduire les groupes contenant l'azote quaternaire dans le produit. Lorsque la matière soumise à la quaternisation est la cellulose, on peut l'utiliser sous la forme d'un solide finement divisé ou bien sous la forme d'une suspension dans un diluant inerte tel que l'eau, l'acétonitrile, des alcools

aliphatiques inférieurs, l'acétone, le dioxanne, des mono- et des di-éthers de l'éthylène glycol, etc. Lorsque la matière soumise à la quaternisation est un éther de cellulose, comme l'hydroxyéthyl cellulose, on peut l'utiliser sous la forme d'un solide finement divisé, ou sous la forme d'une suspension dans un diluant organique inerte, comme indiqué ci-dessus, ou sous forme d'une solution dans un solvant approprié, par exemple, sous forme d'une solution dans le diméthylsulfoxyde. On peut utiliser des conditions de réaction en milieu anhydre mais l'on préfère qu'il y ait présence d'eau dans le système réactionnel. Une quantité d'eau comprise entre environ 0,2 partie et environ 5 parties par partie de matière cellulosique est particulièrement efficace. Le temps nécessaire pour effectuer la réaction de quaternisation va varier d'environ 1/2 heure à environ 8 heures, ou davantage, et plus habituellement entre environ 1 heure et environ 3 heures. On utilise des catalyseurs alcalins, comme l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de lithium, l'hydroxyde de tétraméthyl ammonium, l'hydroxyde de tétraéthyl ammonium, etc., pour catalyser la réaction de quaternisation. La quantité de catalyseur utilisée va dépendre principalement du fait que l'agent de quaternisation utilisé est l'halogénhydrine quaternaire ou l'époxyde quaternaire, mais également du degré de quaternisation voulu. Lorsqu'on utilise l'halogénhydrine quaternaire, une quantité de catalyseur comprise entre légèrement plus de 1 mole et environ 3 moles par mole d'halogénhydrine quaternaire est satisfaisante, alors que lorsqu'on utilise l'époxyde quaternaire des quantités appropriées sont comprises entre environ 0,01 et environ 2 moles par mole d'époxyde quaternaire.

Pour effectuer la quaternisation, le rapport entre la quantité de sel d'ammonium quaternaire et la quantité de matière cellulosique peut être compris entre environ 0,01 et environ 3 moles de sel d'ammonium quaternaire par motif anhydroglucose de la matière cellulosique, de préférence entre environ 0,1 et environ 2,5 moles par motif anhydroglucose.

L'anion des nouveaux éthers celluloses de la présente invention peut provenir directement des sels d'ammonium quaternaire précités, c'est-à-dire qu'il peut s'agir de l'anion associé au sel d'ammonium quaternaire, ou bien ce peut être un anion qui a été introduit du fait que le produit a été soumis à une réaction d'échange d'ions. Ainsi, par exemple, lorsque le sel d'ammonium quaternaire utilisé pour effectuer l'introduction du groupe contenant de l'azote quaternaire est un chlorure d'ammonium, comme le chlorure de 3 - chloro - 2 - hydroxypropyltriméthyl ammonium, l'anion va être l'ion chlorure; mais le produit peut être soumis à une réaction d'échange d'ions pour donner, par exemple, le nitrate, le sulfate ou l'acétate. Un tel échange d'ions

s'effectue aisément en titrant la solution d'éther cellulosique contenant de l'azote quaternaire au moyen d'un sel d'argent soluble, en faisant passer la solution à travers une colonne contenant une résine classique d'échange d'ions, ou par dialyse de la solution après addition d'une large quantité de l'anion voulu.

Il convient de noter que lorsqu'un substituant fixé sur la chaîne anhydroglucose termine sur un groupe sel carboxylique, une partie ou bien la totalité des ions normalement associés aux groupes carboxylate et aux groupes à azote quaternaire peuvent manquer puisque ces groupes à charges opposées peuvent se neutraliser l'un l'autre. Le degré auquel les ions normalement associés sont manquants dépend de la valeur moyenne de  $n$  et de  $q$  par motif anhydroglucose dans la formule développée précitée et aussi du degré de purification du produit.

L'invention est en outre illustrée par les exemples non limitatifs suivants présentant des modes particuliers de mise en pratique.

*Exemple 1.* — Dans un ballon d'un litre pour résine muni d'un agitateur, d'un condenseur, et d'une ampolle à robinet, on introduit 34,3 g de cellulose ayant un degré de polymérisation d'environ 1 500, et 480 millilitres d'isopropanol aqueux. On agite la suspension résultante pendant une demi-heure et puis l'on ajoute 45,3 millilitres d'une solution aqueuse à 20 % en poids d'hydroxyde de sodium. Après avoir agité durant une demi-heure supplémentaire, on ajoute 37,7 millilitres d'oxyde d'éthylène et l'on chauffe le mélange réactionnel jusqu'à 50 °C, et on le maintient à cette température durant 2 heures, après quoi on ajoute 45 millilitres d'une solution aqueuse consistant entre 0,2 mole de chlorure de 3 - chloro - 2 - hydroxypropyltriméthyl ammonium dans de l'eau. On maintient le mélange réactionnel à 50 °C durant 2 heures, puis on le chauffe jusqu'à 76 °C et on le maintient à cette température durant 15 minutes, après quoi on ajoute 15 millilitres d'acide acétique pour neutraliser le mélange. Après filtration du mélange réactionnel, lavage du gâteau de filtre effectué trois fois et séchage jusqu'à poids constant dans une étuve à vide à 45 °C, on obtient avec un rendement de 84,6 g une hydroxyéthylcellulose brute contenant de l'azote quaternaire. Deux précipitations du produit brut dans l'acétonitrile donnent une hydroxyéthylcellulose purifiée contenant de l'azote quaternaire et comportant 2,3 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,175 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

*Exemple 2.* — Dans un ballon de 250 millilitres muni d'un condenseur refroidi par saumure et d'un agitateur magnétique, on introduit 4,0 g d'hydroxyéthyl cellulose (ayant un degré de polymérisation d'environ 1 000 et comportant environ 1,8 mole d'oxyde d'éthylène substituant par mole de motif

anhydroglucose), 75 g d'acétonitrile et 11 g d'une solution aqueuse contenant 0,033 mole de chlorure de 2,3 - époxy - propyltriméthyl - ammonium et une petite quantité non déterminée d'hydroxyde de sodium, et l'on chauffe ensuite le ballon dans un bain d'huile à 50 °C durant 16 heures environ. Après filtration du mélange réactionnel et lavage du gâteau de filtre deux fois avec de l'acétonitrile et trois fois à l'acétone, on obtient un rendement de 10,26 g d'hydroxyéthyl - cellulose brute contenant de l'azote quaternaire. Deux précipitations du produit brut dans l'acétonitrile donnent une hydroxyéthyl - cellulose purifiée contenant de l'azote quaternaire et comportant 3,28 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,26 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

*Exemple 3.* — On chauffe jusqu'à 50 °C une suspension de 48 g d'hydroxyéthyl - cellulose (ayant un degré de polymérisation d'environ 1 000 et comportant environ 1,8 mole d'oxyde d'éthylène substituant, par mole de motif anhydroglucose) dans l'acétonitrile. A la suspension on ajoute une solution de 0,4 mole de chlorure de 2,3 - époxypropyltriméthyl - ammonium dans 120 millilitres d'eau contenant une faible quantité indéterminée d'hydroxyde de sodium et l'on agite le mélange réactionnel durant 5 heures à 50 °C, puis on le neutralise par l'addition de 20 millilitres d'acide acétique. Par filtration du mélange réactionnel, lavage du gâteau de filtre à deux reprises, et séchage jusqu'à poids constant dans une étuve à vide à 45 °C, on obtient un rendement de 100,5 g d'une hydroxyéthylcellulose brute contenant de l'azote quaternaire. L'analyse de cette substance montre qu'elle contient 12,85 % d'ion chlorure. On purifie le produit brut en soumettant une solution aqueuse à 3 % à deux précipitations successives dans un grand excès d'acétonitrile et l'analyse du produit résultant indique une teneur de 4,4 % en ion chlorure. Une autre purification d'une solution aqueuse du polymère, par dialyse poussée à fond jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'ion chlorure à travers la membrane, donne une hydroxyéthyl cellulose purifiée contenant de l'azote quaternaire et comportant 3,2 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,25 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

*Exemple 4.* — De façon similaire à celle décrite dans l'exemple 3, on fait réagir 96 g d'hydroxyéthyl cellulose (ayant un degré de polymérisation d'environ 1 000 et comportant environ 1,8 mole d'oxyde d'éthylène substituant par mole de motif anhydroglucose) avec 0,2 mole de chlorure de 2,3 - époxypropyltriméthyl - ammonium pour obtenir 113,9 g d'hydroxyéthyl - cellulose brute contenant de l'azote quaternaire et dont l'analyse indique la présence de 6,0 % d'ion chlorure. La purification du produit

brut donne une hydroxyéthyl - cellulose purifiée contenant de l'azote quaternaire et comportant 0,67 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,05 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

*Exemple 5.* — De façon similaire à celle décrite dans l'exemple 3, on fait réagir 48 g d'hydroxyéthyl - cellulose (ayant un degré de polymérisation d'environ 200 et comportant environ 1,8 mole d'oxyde d'éthylène substituant par mole de motif anhydroglucose) avec 0,4 mole de chlorure de 2,3 - époxy - propyltriméthyl - ammonium pour obtenir 128,7 g d'hydroxyéthyl - cellulose brute contenant de l'azote quaternaire et dont l'analyse indique une teneur de 16,3 % en ion chlorure. La purification du produit brut donne de l'hydroxyéthyl-cellulose purifiée contenant de l'azote quaternaire et comportant 2,44 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,18 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

*Exemple 6.* — De façon similaire à celle décrite dans l'exemple 3, on fait réagir 24 g d'hydroxyéthyl - cellulose (ayant un degré de polymérisation d'environ 1 000 et comportant environ 0,9 mole d'oxyde d'éthylène substituant par mole de motif anhydroglucose) avec 0,2 mole de chlorure de 2,3 - époxypropyltriméthyl - ammonium pour obtenir 43,6 g d'hydroxyéthyl - cellulose brute contenant de l'azote quaternaire et comportant 15,0 % d'ion chlorure. La purification par deux précipitations successives donne un produit contenant 5,4 % d'ion chlorure alors qu'une dialyse exhaustive subséquente donne une hydroxyéthyl - cellulose purifiée contenant de l'azote quaternaire et comportant 4,6 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,33 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

*Exemple 7.* — On agite à la température ambiante durant une demi-heure une suspension de 24 g d'hydroxyéthyl - cellulose (ayant un degré de polymérisation d'environ 5 000 et comportant 1,8 mole d'oxyde d'éthylène substituant par mole de motif anhydroglucose) dans 450 g d'isopropanol aqueux. On ajoute à la suspension une solution de 8,5 g d'hydroxyde de sodium dans 8,5 g d'eau et au bout d'une heure, on refroidit le mélange jusqu'à 5 °C et l'on ajoute 52,5 g d'une solution aqueuse contenant 0,2 mole de chlorure de 3 - chloro - 2 - hydroxypropyltriméthyl - ammonium. On maintient le mélange durant 2 heures à 5 °C et puis on le chauffe jusqu'à 50 °C et on le maintient à cette température durant 3 heures, après quoi on le neutralise par l'addition de 13 millilitres d'acide acétique. Au bout de 15 minutes, on récupère le produit par filtration, on le lave trois fois, et on le sèche jusqu'à poids constant dans une étuve à vide à 45 °C pour obtenir 52 g d'hydroxyéthyl - cellulose brute contenant de l'azote quaternaire. La purification par deux préci-

pitations successives dans l'acétonitrile donne de l'hydroxyéthyl - cellulose contenant de l'azote quaternaire et comportant 4,7 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,4 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

On titre au moyen de nitrate d'argent une solution de 0,55 g de l'hydroxyéthyl - cellulose contenant de l'azote quaternaire décrite ci-dessus jusqu'à la fin de la réaction stœchiométrique pour transformer cet hydroxyéthyl - cellulose en sa forme nitrée. Après avoir laissé digérer durant plusieurs jours, on centrifuge la solution et on récupère le produit par précipitation dans l'acétone pour obtenir 0,30 g de produit sous la forme du nitrate.

*Exemple 8.* — On agite durant une demi-heure tout en chauffant jusqu'à 50 °C une suspension de 24 g d'hydroxyéthyl - cellulose (ayant un degré de polymérisation d'environ 1 000 et environ 1,8 mole d'oxyde d'éthylène substituant par mole de motif anhydroglucose) dans 450 g d'acétonitrile. On ajoute ensuite une solution aqueuse de 0,215 mole de chlorure de 2,3 - époxypropyltriéthyl - ammonium à la suspension et l'on maintient la température à 50 °C durant 4 heures et demie. On neutralise ensuite le mélange réactionnel par l'addition de 0,22 mole d'acide acétique, on agite durant 15 minutes, et on laisse reposer durant 16 heures. On récupère le produit par filtration, on le lave trois fois, et on le sèche jusqu'à poids constant dans une étuve à vide à 45 °C pour obtenir 35,2 g d'une hydroxyéthyl - cellulose brute contenant de l'azote quaternaire. La purification par deux précipitations successives dans l'acétonitrile donne une hydroxyéthyl - cellulose purifiée contenant de l'azote quaternaire et comportant 0,8 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,057 mole d'azote quaternaire lié par motif d'anhydroglucose.

*Exemple 9.* — On agite durant une demi-heure à la température ambiante une suspension de 24 g d'hydroxypropyl - méthyl - cellulose (ayant un degré de polymérisation d'environ 500) dans 450 g d'acétonitrile. On ajoute à la suspension 17 g d'une solution aqueuse à 50 % d'hydroxyde de sodium et après une heure d'agitation à la température ambiante on refroidit la suspension jusqu'à 5 °C et puis on y ajoute 52,6 g d'une solution aqueuse de 0,2 mole de chlorure de 3 - chloro - 2 - hydroxypropyltriméthyl - ammonium. Après avoir agité durant 1 heure à 5 °C, on chauffe le mélange jusqu'à 50 °C puis on le maintient à cette température durant 3 heures, après quoi on le neutralise par addition de 12,5 millilitres d'acide acétique et l'on agite durant 15 minutes supplémentaires. On récupère le produit de la réaction par filtration, on le lave trois fois et on le sèche jusqu'à poids constant dans une étuve à vide à 45 °C pour obtenir 34,4 g d'hydroxypropyl - méthyl - cellulose brute contenant de l'azote quaternaire. La purification par deux préci-

pitations successives dans l'acétonitrile donne un produit contenant 1,7 % d'ion chlorure, cependant qu'une purification subséquente par dialyse exhaustive donne de l'hydroxypropyl - méthyl - cellulose purifiée contenant de l'azote quaternaire et comportant 1,4 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,063 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

*Exemple 10.* — A une suspension de 48 g d'hydroxyéthyl - cellulose (ayant un degré de polymérisation d'environ 1 000 et contenant environ 1,8 mole d'oxyde d'éthylène substituant par mole de motif anhydroglucose) dans 900 g d'acétonitrile, on ajoute une solution aqueuse contenant 0,4 mole de chlorure de 2,3 - époxypropyltriméthyl - ammonium dans 120 millilitres d'eau et une faible quantité indéterminée d'hydroxyde de sodium. On agite ce mélange durant 2 heures à 5 °C, on le chauffe jusqu'à 50 °C et on le maintient à cette température durant 3 heures, puis on le neutralise par addition de 26 millilitres d'acide acétique. On récupère le produit par filtration, on le lave trois fois, et on le sèche jusqu'à poids constant dans une étuve à vide à 45 °C pour obtenir 118,5 g d'une hydroxyéthyl - cellulose brute contenant de l'azote quaternaire. La purification d'une portion de cette matière brute par deux précipitations dans l'acétonitrile donne une hydroxyéthyl - cellulose purifiée contenant de l'azote quaternaire et comportant 4,77 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,41 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

On fait passer ensuite une solution de 0,5 g de l'hydroxyéthyl - cellulose contenant de l'azote quaternaire décrite ci-dessus dans 100 millilitres d'eau à travers une colonne garnie d'une résine fortement basique échangeuse d'anions, qui a été au préalable lavée à fond avec une solution aqueuse de sulfate de sodium jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'élué d'ion chlorure. Il en résulte une transformation sensiblement totale de la composition en la forme sulfate.

On titre une solution de 1,0 g de l'hydroxyéthyl - cellulose contenant de l'azote quaternaire décrite ci-dessus dans 50 millilitres d'eau distillée jusqu'à disparition de l'ion chlorure au moyen de 21,5 millilitres d'une solution aqueuse saturée d'acétate d'argent. Il en résulte une transformation sensiblement totale de la composition en la forme acétate.

*Exemple 11.* — A une suspension de 17,15 g de cellulose dans 240 millilitres d'isopropanol aqueux, on ajoute 22,7 millilitres d'une solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium et l'on agite le mélange durant 30 minutes. On ajoute ensuite à la température ambiante une solution aqueuse consistant en 18,8 g de chlorure de 3 - chloro - 2 - hydroxypropyltriméthyl - ammonium dans 22,5 milli-

tres d'eau et au bout d'une heure on chauffe le mélange jusqu'à 50 °C et on le maintient à cette température durant 3 heures. Après neutralisation par addition de 8 millilitres d'acide acétique, on récupère le produit par filtration, on le lave à fond avec de l'eau jusqu'à ce qu'on ne puisse plus déceler d'ion chlorure dans le filtrat et l'on sèche jusqu'à poids constant dans une étuve à vide à 60 °C pour obtenir un rendement de 15,4 g. L'analyse de cette matière montre qu'elle contient 2,16 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,125 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

A une suspension de 10 g de la cellulose contenant de l'azote quaternaire décrite ci-dessus dans 144 g d'isopropanol aqueux, on ajoute 13,3 millilitres d'une solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium et l'on ajoute ensuite le mélange durant 30 minutes. On ajoute alors 11 millilitres d'oxyde d'éthylène et l'on chauffe le mélange jusqu'à 76 °C en 45 minutes, puis on le maintient à cette température durant 15 minutes supplémentaires. Après neutralisation par addition de 4,8 millilitres d'acide acétique, on récupère le produit par filtration, on le lave et on le sèche jusqu'à poids constant pour obtenir 14,4 g. On titre une solution de 4,1 g du produit dans 208 millilitres d'eau jusqu'à un pH de 3,25 au moyen d'acide chlorhydrique dilué et puis l'on précipite dans l'acétonitrile. Après une seconde précipitation dans l'acétonitrile, on récupère 2,92 g d'une hydroxyéthyl - cellulose contenant de l'azote quaternaire et dont l'analyse indique la présence de 1,92 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,14 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

*Exemple 12.* — A une suspension de 24 g d'hydroxyéthyl - cellulose (ayant un degré de polymérisation d'environ 1 000 et contenant environ 1,8 mole d'éthylène substituant par mole de motif anhydroglucose), dans 450 g d'acétonitrile à 5 °C on ajoute une solution aqueuse contenant 0,2 mole d'hydroxyde de sodium et 0,2 mole de chlorure de N - (3 - chloro - 2 - hydroxypropyl) pyridinium (préparée par réaction de quantités équimolaires de chlorhydrate de pyridine et d'épichlorhydrine à 50 °C). Après avoir agité durant 1 heure à 5 °C, on chauffe le mélange jusqu'à 50 °C et on le maintient à cette température tout en agitant pendant 3 heures. Après neutralisation par addition de 12 millilitres d'acide acétique, on récupère le produit par filtration, on le lave et on le sèche dans une étuve à vide à 60 °C pour obtenir 45,17 g d'une hydroxyéthyl - cellulose brute contenant de l'azote quaternaire et dont l'analyse, après sa purification, indique 1,64 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,12 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

*Exemple 13.* — A une suspension de 85,75 g de

pâte de bois dans 1 200 millilitres d'isopropanol aqueux, on ajoute 36,4 millilitres d'une solution aqueuse à 50 % d'hydroxyde de sodium. Après avoir agité durant 15 minutes à 25 °C, on refroidit le mélange jusqu'à 5 °C et puis l'on ajoute 52,4 millilitres d'une solution à 50 % d'hydroxyde de sodium et une solution consistant en 188 g de chlorure de 3 - chloro - 2 - hydroxypropyl - triméthyl - ammonium dans 37 g d'eau. Après avoir agité durant 30 minutes à 5 °C, on chauffe le mélange jusqu'à 60 °C et on le maintient à cette température tout en l'agitant durant 3 heures et demie. Après la neutralisation par addition de 60 millilitres d'acide acétique, on récupère le produit par filtration, on le lave à l'eau, et on le sèche jusqu'à poids constant dans une étuve à vide à 60 °C pour obtenir 80 g d'une cellulose contenant de l'azote quaternaire et dont l'analyse indique la présence de 2,04 d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,105 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

A une suspension de 6,0 g de la cellulose contenant de l'azote quaternaire décrite ci-dessus dans 84 millilitres d'isopropanol aqueux, on ajoute 4,8 millilitres d'une solution à 50 % d'hydroxyde de sodium. Après avoir agité durant 15 minutes, on ajoute 3,9 millilitres d'une solution aqueuse à 80 % d'acide monochloracétique, on agite le mélange durant 15 minutes supplémentaires et on le chauffe ensuite jusqu'à 65 °C et puis on le maintient à cette température durant 2 heures et demie. Après la neutralisation par addition d'acide acétique, on récupère le produit par filtration, on le lave, et on le sèche jusqu'à poids constant dans une étuve à vide à 60 °C pour obtenir 9,63 g de carboxyméthyl-cellulose brute contenant de l'azote quaternaire et qui, après purification par précipitation dans l'acétonitrile, contient 0,81 % d'azote.

*Exemple 14.* — A une suspension de 34,3 g de pâte de bois dans 480 millilitres d'isopropanol aqueux, on ajoute 45,4 millilitres d'une solution à 20 % d'hydroxyde de sodium. Après avoir agité pendant 30 minutes à la température ambiante, on ajoute 21,6 millilitres d'oxyde d'éthylène et l'on chauffe le mélange jusqu'à 76 °C et puis on le maintient à cette température durant 15 minutes, au bout desquelles on ajoute 4,8 millilitres d'une solution aqueuse à 30 % de peroxyde d'hydrogène. On agite ensuite le mélange durant 30 minutes supplémentaires et puis on ajoute une solution de 41,3 g de chlorure de 3 - chloro - 2 - hydroxypropyltriméthyl - ammonium dans 16 g d'eau et l'on fait réagir le mélange à 50 °C durant 2 heures. Après la neutralisation par addition de 16,5 millilitres d'acide acétique, on récupère le produit par filtration, on le lave, et on le sèche jusqu'à poids constant dans une étuve à vide à 60 °C pour obtenir 78,9 g d'une hydroxyéthyl - cellulose brute contenant de l'azote



quaternaire. On dialyse une portion de ce produit brut jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de passage d'ion chlorure à travers la membrane et on récupère ensuite le produit par évaporation de l'eau pour obtenir une hydroxyéthyl-cellulose contenant de l'azote quaternaire et ayant une viscosité réduite, à la concentration de 0,2 % dans l'eau, égale à 1,45 décilitre par gramme et dont l'analyse indique la présence de 0,57 % d'ion chlorure, ce qui correspond à un degré de substitution de 0,034 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

**Exemple 15.** — A une suspension de 24 g de méthyl - cellulose dans 197 g d'isopropanol aqueux à 25 °C, on ajoute 33,4 millilitres d'une solution aqueuse à 20,6 % d'hydroxyde de sodium. On refroidit ensuite jusqu'à 5 °C la suspension soumise à agitation et l'on ajoute une solution de 37,6 g de chlorure de 3 - chloro - 2 - hydroxypropyltriméthyl - ammonium dans 16 g d'eau. On chauffe ensuite le mélange résultant jusqu'à 65 °C durant 3 heures et demie et on le neutralise par addition de 1 millilitre d'acide acétique. Après avoir ajouté 200 millilitres d'isopropanol aqueux, on récupère une méthyl - cellulose brute contenant de l'azote quaternaire en versant le mélange dans 2 litres d'acétone, en filtrant, et en séchant dans une étuve à vide à 60 °C. La purification du produit brut par deux précipitations successives dans l'acétone donne une méthyl - cellulose contenant de l'azote quaternaire et dont l'analyse indique la présence de 2,44 % d'ion chlorure, de qui correspond à un degré de substitution de 0,143 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

**Exemple 16.** — A une suspension de 17,5 g de cellulose dans 197 g d'isopropanol aqueux, on ajoute 5,25 millilitres d'une solution aqueuse à 50 % d'hydroxyde de sodium. On ajoute ensuite, en agitant, 25 millilitres d'oxyde d'éthylène et une solution consistant en 7,57 g de chlorure de 2,3 - époxypropyltriméthyl - ammonium dans 6 g d'eau. On chauffe ensuite le mélange jusqu'à 65 °C, on le maintient à cette température durant 2 heures et demie, et puis on le neutralise par addition d'acide acétique. Après filtration, lavage du produit trois fois, et séchage jusqu'à poids constant dans une étuve à vide à 45 °C, on obtient 29,2 g d'hydroxyéthyl - cellulose brute contenant de l'azote quaternaire. Deux précipitations dans l'acétonitrile donnent un produit purifié, dont l'analyse indique la présence de 1,75 mole d'oxyde d'éthylène et 0,054 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

**Exemple 17.** — A un mélange agité de 137,2 g de cellulose dans 1 576 g d'isopropanol aqueux, on ajoute 181,6 millilitres d'une solution aqueuse à 20 % d'hydroxyde de sodium. Au bout d'une heure, on ajoute une solution de 150 g de chlorure de 3 - chloro - 2 - hydroxypropyltriméthyl - ammonium

dans 64 g d'eau. On agite le mélange durant 1 heure et puis on le chauffe jusqu'à 50 °C et on le maintient à cette température durant 3 heures, après quoi on neutralise l'excès de substance caustique par addition d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. On récupère le produit par filtration, on le lave six fois à l'eau et on le sèche dans une étuve à vide à 60 °C pour obtenir 136 g de cellulose contenant de l'azote quaternaire, et dont l'analyse de la teneur en chlorure indique la présence de 0,175 mole d'azote quaternaire lié par motif anhydroglucose.

**Exemple 18.** — On utilise l'hydroxyéthyl - cellulose contenant de l'azote quaternaire et préparée dans l'exemple 2 comme agent de floculation pour pâte à papier. A une suspension de pâte consistant en 2 g de pâte pour papier kraft blanchie (degré de raffinage, selon une norme canadienne, de 475) dans 2 000 ml d'eau distillée, dont le pH a été ajusté à 4,5 par addition d'acide acétique, on ajoute diverses quantités de l'hydroxyéthyl-cellulose contenant de l'azote quaternaire et l'on détermine le degré de floculation en mesurant la clarté du liquide surnageant au moyen d'un spectrophotomètre à 450 m $\mu$  après une période de 10 minutes de décantation. Les résultats obtenus sont indiqués au tableau I ci-après sous forme d'un pourcentage d'efficacité défini comme étant la transmission de lumière obtenue multipliée par 100 et divisée par la transmission totale de lumière disponible à 450 m $\mu$  (le pourcentage d'efficacité pour l'eau distillée étant égal à 100 %).

TABLEAU I

Concentration (% en poids basé sur la pâte sèche)	Efficacité
	%
0	0
0,01	16
0,02	33
0,03	50
0,04	67
0,05	81

**Exemple 19.** — On utilise l'hydroxyéthyl - cellulose contenant de l'azote quaternaire préparée dans l'exemple 1 ci-dessus comme agent de floculation de silice. A un échantillon de 200 ml, agité, d'une suspension aqueuse fraîchement préparée à 1 % de silice qui a vieilli pendant 2 heures et dont a ajusté le pH à la valeur voulue au moyen de faibles quantités d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium, on ajoute des quantités mesurées d'une solution aqueuse à 0,625 % en poids de l'hydroxyéthyl - cellulose contenant l'azote quaternaire.

Après 5 minutes d'agitation, on laisse la suspension décanter durant 5 minutes et l'on détermine au moyen d'un colorimètre la clarté du liquide surnageant. Les résultats sont résumés au tableau II ci-après :

TABLEAU II

Poids basé sur la silice	Transmission		
	pH = 4,0	pH = 7,0	pH = 10,0
%	%	%	%
0 .....	0	0	0
0,003 .....	20	—	—
0,005 .....	57	14	50
0,0075 .....	79	—	74
0,01 .....	—	47	—
0,02 .....	82	—	84
0,03 .....	61	84	78
0,04 .....	—	78	—
0,05 .....	—	60	—
0,06 .....	16	48	38
0,07 .....	—	33	—
0,08 .....	—	22	—
0,10 .....	—	—	20

*Exemple 20.* — On utilise plusieurs éthers de cellulose contenant de l'azote quaternaire, préparés selon la présente invention, comme agents de floculation pour de l'argile. On floccule une suspension à 1 % de kaolin à un pH d'environ 7 au moyen d'une quantité mesurée de l'éther de cellulose et après une période de sédimentation de 5 minutes, on détermine la clarté du liquide surnageant. Les résultats obtenus sont résumés au tableau III ci-après :

TABLEAU III

Ether de cellulose	Concentration (% en poids par rapport à l'argile)	Transmission
		%
Témoin .....	0	0
Exemple 1 .....	0,65	85
Exemple 2 .....	0,25	95
Exemple 3 .....	0,475	83
Exemple 6 .....	0,40	86
Exemple 8 .....	0,67	57

*Exemple 21.* — On utilise l'hydroxyéthyl-cellulose contenant de l'azote quaternaire préparée dans l'exemple 7 ci-dessus comme agent de floculation de poussière de charbon. On ajoute tout en agitant des quantités mesurées de l'éther de cellulose à des échantillons de 200 ml d'une eau de lavage de

charbon. Après 5 minutes d'agitation, on enregistre les volumes des boues durant une période de sédimentation de 10 minutes et l'on détermine la clarté du liquide surnageant. Les résultats obtenus sont résumés au tableau IV ci-après :

TABLEAU IV

Concentration	Boue accumulée Volume (ml/200 ml)				Transmission
	0,25 min.	0,50 min.	3,0 min.	10,0 min.	
mg/l					%
0 .....	—	—	190	190	0
3 .....	150	45	35	30	17
5 .....	100	40	30	30	56

*Exemple 22.* — On utilise la cellulose contenant de l'azote quaternaire, préparée dans l'exemple 17 ci-dessus, comme adjuvant de rétention dans la fabrication du papier. On prépare des feuilles de papier fabriqué à la main à partir d'une pâte pour papier kraft blanchie à un pH de 6,0 et l'on effectue à titre comparatif des mesures des propriétés sur la pâte, sur la pâte contenant du bioxyde de titane, et sur la pâte contenant du bioxyde de titane et de la cellulose comportant l'azote quaternaire. Les résultats obtenus sont résumés au tableau V ci-après.

(Voir tableau V, page suivante)

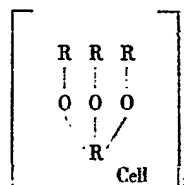
L'examen des résultats ci-dessus indique que l'addition aux matières premières du dérivé cellulosique contenant l'azote quaternaire améliore grandement la rétention du bioxyde de titane.

Il va de soi que la présente invention n'a été décrite ci-dessus, et notamment dans les exemples, qu'à titre explicatif mais nullement limitatif et que l'on pourra y apporter toute variante sans sortir de son cadre.

## RÉSUMÉ

A titre de produit industriel nouveau, un éther de cellulose contenant de l'azote quaternaire et caractérisé par les points suivants, pris isolément ou en combinaisons :

1° Cet éther de cellulose répond à la formule développée :



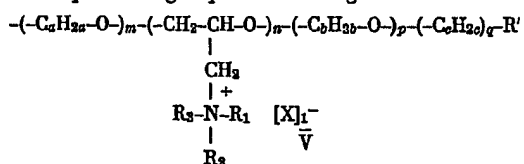
où  $R_{\text{Cell}}$  est le reste d'un motif anhydroglucose,

TABLEAU V (1)

	Pâte	Pâte + 9,09 % en poids de TiO <sub>2</sub>	Pâte + 9,09 % en poids de TiO <sub>2</sub> + 0,3 % en poids de dérivé de cellulose
Indice Williams de raffinage ou d'égouttage à 26° C (secondes) . .	150	153	103
% de diminution de la durée du raffinage . . . . .	—	0	33
% de transmission de la lumière dans l'eau blanche . . . . .	98,0	11,5	73,5
% de transmission de la lumière dans l'eau blanche après 16 heures de décantation . . . . .	98,0	14,5	85,0
% en poids de cendres . . . . .	0,20	1,04	3,89
Force (kg par rame) . . . . .	20,8	21	21,1
Résistance à la traction à sec (kg/15 mn) (2) . . . . .	8,8	8,7	6,8
Blancheur { côté toile . . . . .	81,0	82,5	85,0
côté feutre . . . . .	81,0	82,5	85,0
Opacité { côté toile . . . . .	67,5	73,0	83,5
côté feutre . . . . .	66,5	72,0	83,5
Essai de pliage (M.I.T.) (3) . . . . .	727	571	546
Résistance à l'éclatement (kg) . . . . .	23	22,5	18,2
Densimètre Gurley (secondes/100 cm <sup>3</sup> air) . . . . .	50,6	62,2	40,8
* Trous d'épingle * par feuille de 20 cm × 20 cm (par évaluation au microscope) . . . . .	8,2 × 10 <sup>12</sup>	4,8 × 10 <sup>12</sup>	néant
Indice Sheffield de lissé (gamme 0-400) . . . . .	372	372	360

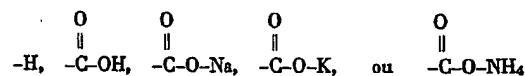
(1) Tous ces résultats ont été obtenus en utilisant les modes opératoires TAPPI sauf la transmission de la lumière et les résultats d'examen microscopiques.  
(2) Corrigé pour correspondre à une force de 22,7 kg.  
(3) Moyenne pour cinq déterminations.

$y$  est un nombre valant environ 50 à environ 20 000 et chaque R représente individuellement un substituant qui est un groupe de formule générale :



où :

- $a$  est un nombre entier valant 2 ou 3;
- $b$  est un nombre entier valant 2 ou 3;
- $c$  est un nombre entier valant 1 à 3;
- $m$  est un nombre entier valant 0 à 10;
- $n$  est un nombre entier valant 0 à 3;
- $p$  est un nombre entier valant 0 à 10;
- $q$  est un nombre entier valant 0 ou 1;
- $R'$  est un radical de formule :



étant bien entendu que lorsque  $q$  est égal à zéro  $R'$  représente  $-H$ ;

$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , pris individuellement, représentent chacun un radical alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, cycloalkyle, alcoxyalkyle ou alcoxyaryle, chacun des radicaux  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone, étant bien entendu que lorsqu'il s'agit d'un radical alcoxyalkyle il y a au moins 2 atomes de carbone qui séparent l'atome d'oxygène de l'atome d'azote, et étant encore bien entendu que le nombre total des atomes de carbone présents dans les radicaux représentés par  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  est compris entre 3 et 12;

$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , pris ensemble, peuvent représenter avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés l'un des radicaux suivants : pyridine,  $\alpha$  - méthylpyridine, 2,5 - diméthylpyridine, 2,4,6 - triméthylpyridine, N - méthylpipéridine, N - éthyl - pipéridine, N - méthyl - morpholine ou N - éthyl - morpholine;

X est un anion;

V est un nombre entier égal à la valence de X;

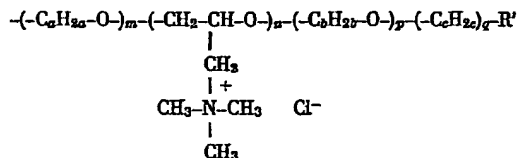
la valeur moyenne de  $n$  par motif anhydroglucose de cet éther de cellulose est comprise entre 0,01 et environ 1, et la valeur moyenne de  $(m + n + p + q)$  par motif anhydroglucose de cet éther de cellulose est comprise entre environ 0,01 et environ 4.

2° L'indice  $y$  est un nombre dont la valeur est comprise entre environ 200 et environ 5 000.

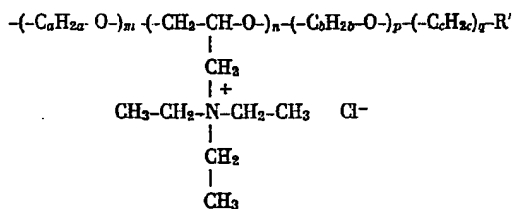
3° La valeur moyenne de  $n$  par motif anhydroglucose est comprise entre environ 0,1 et environ 0,5 et la valeur moyenne de la somme  $(m + n + p + q)$  par motif anhydroglucose de l'éther de cellulose est comprise entre 0,1 et environ 2,5, et notamment entre 0,8 environ et 2 environ.

4° Dans la formule de chaque radical R, R' représente un atome d'hydrogène.

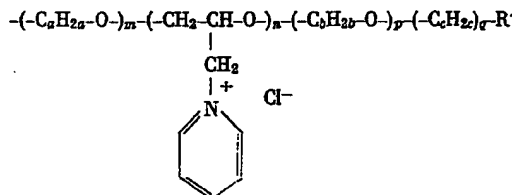
5° Chaque radical R pris individuellement représente un substituant répondant à l'une des formules ci-dessous :



ou



ou



où  $a, b, c, m, n, p, q, R'$  ont le sens défini ci-dessus et notamment défini sous 2° et 3°.

Société dite : UNION CARBIDE CORPORATION

Par procuration :

SIMONNOT & RINUY

